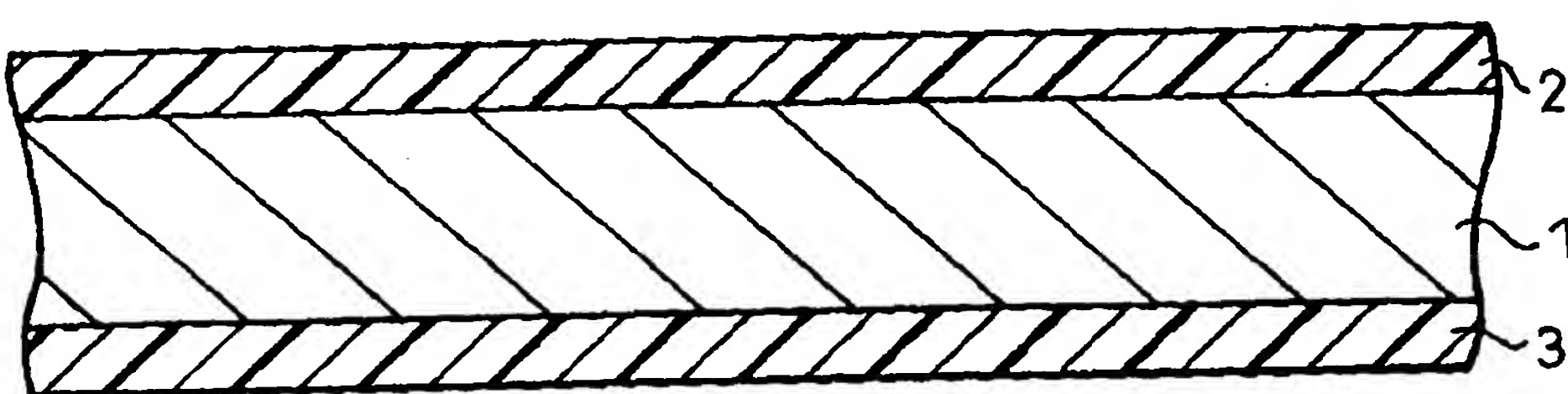




<b>(51) 国際特許分類6</b> C09D 167/02, C08J 5/18, B32B 15/08 // (C09D 167/02, 123:16, 133:04, 123:26, 151:04)	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b> <b>WO99/27026</b>  <b>(43) 国際公開日</b> 1999年6月3日 (03.06.99)
<b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP98/05331  <b>(22) 国際出願日</b> 1998年11月26日 (26.11.98)  <b>(30) 優先権データ</b> 特願平9/324581 1997年11月26日 (26.11.97) JP 特願平10/45704 1998年2月26日 (26.02.98) JP 特願平10/74556 1998年3月23日 (23.03.98) JP  <b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> 新日本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION)[JP/JP] 〒100-8071 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo, (JP) <b>(72) 発明者 ; および</b> <b>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)</b> 大石 浩(OHISHI, Hiroshi)[JP/JP] 熊谷正廣(KUMAGAI, Masahiro)[JP/JP] 河上桂子(KAWAKAMI, Keiko)[JP/JP] 〒211-0035 神奈川県川崎市中原区井田3丁目35番1号 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Kanagawa, (JP)		<b>(74) 代理人</b> 弁理士 石田 敬, 外(ISHIDA, Takashi et al.) 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo, (JP)  <b>(81) 指定国</b> CA, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>添付公開書類</b> 国際調査報告書
<b>(54)Title:</b> COATING RESIN COMPOSITION FOR METAL SHEETS, AND RESIN FILMS, RESIN-COATED METAL SHEETS AND RESIN-COATED METAL VESSELS EACH MADE BY USING THE COMPOSITION  <b>(54)発明の名称</b> 金属板被覆用樹脂組成物及びこれを用いた樹脂フィルム、樹脂被覆金属板並びに樹脂被覆金属容器    <b>(57) Abstract</b> A coating resin composition for metal sheets which comprises a polyester resin (A) having an intrinsic viscosity of 0.5 to 2.0 dl/g, a resin (B) exhibiting rubber-like elasticity and a vinyl polymer (C) containing units having polar groups in an amount of 1 wt. % or above, wherein the resin (B) is microdispersed in the resin (A) and at least part of the resin (B) is encapsuled with the polymer (C); resin films for covering metal sheets, made by using the composition; metal sheets covered with the films; and vessels produced by forming the covered metal sheets.		

(57)要約

固有粘度が0.5～2.0dl/gであるポリエステル樹脂(A)、ゴム状弾性体樹脂(B)及び極性基を有するユニットを1重量%以上含有するビニル重合体(C)からなり、ポリエステル樹脂(A)中にゴム状弾性体樹脂(B)が微細分散し、かつ少なくともゴム状弾性体樹脂(B)の一部がビニル重合体(C)でカプセル化された構造を有している金属板被覆用樹脂組成物である。更に、上記樹脂組成物を使用した金属板被覆用樹脂フィルム、該樹脂フィルムを被覆した樹脂被覆金属板、及び該樹脂被覆金属板を成形してなる樹脂被覆金属容器。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	ML	マリ	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CM	カメルーン	IT	イタリア	NO	ノールウェー	ZW	ジンバブエ
CN	中国			NZ	ニュー・ジーランド		
CU	キューバ	JP	日本	PL	ポーランド		
CY	キプロス	KE	ケニア	PT	ポルトガル		
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RU	ロシア		
DK	デンマーク	KR	韓国	SD	スーダン		
EE	エストニア	KZ	カザフスタン	SE	スウェーデン		
		LC	セントルシア				

## 明 細 書

金属板被覆用樹脂組成物及びこれを用いた樹脂フィルム、樹脂被覆金属板並びに樹脂被覆金属容器

## 技術分野

本発明は、耐衝撃性、耐薬品性、成形性、耐熱性、ガスバリア性等に優れ、かつ、金属との密着性についても良好な金属板被覆用樹脂組成物に関する。更に、本発明は、かかる樹脂組成物を使用した金属板被覆用樹脂フィルムに関し、また、該樹脂フィルムを金属板の片面又は両面に単一層状に又は多層状に積層して被覆した樹脂被覆金属板に関し、更に、該樹脂被覆金属板を成形してなる樹脂被覆金属容器に関する。

## 背景技術

ポリエステル樹脂は、機械的性質、電気的性質、耐熱性、ガスバリア性、及び金属との密着性に優れており、腐食防止を目的とした金属板の被覆用の材料として広く使用されてきた。

しかし、金属との密着性、耐衝撃性、ガスバリア性がポリエステル樹脂の結晶化度に強く依存しているため、被膜内部の結晶構造を厳密に制御しなければ目標の特性が得られない。具体的には金属と接触する樹脂界面では密着性を良好にするために結晶化率を小さくし、その他の部位においては、逆に耐衝撃性やガスバリア性を確保するために結晶化を大きくしなければならず、密着性と耐衝撃性やガスバリア性とを同時に満たすためには被膜内部の結晶化度を適切に傾斜させる必要があった。この結果、ラミネート工程条件が厳しく制約されていた。

これらポリエステル樹脂の欠点を改善する手法として、特開平3-269074号公報には、結晶性ポリエステル樹脂と非晶性ポリエステル樹脂からなる樹脂組成物とをラミネートする方法が開示されている。当該法では、ラミネート工程中で界面の結晶化率を容易に低下できるため密着性が向上する反面、ガスバリア性及び耐衝撃性が低下し、これら両特性を発現させるためには、2軸延伸膜を使用して結

晶化を積極的に残留させる等の工程上の制約があった。

また、特開平7-195617号公報には、ポリエステル樹脂とアイオノマー樹脂との組成物からなる被膜を金属板にラミネートする技術が開示されている。当該技術では結晶化が低下しても耐衝撃性を維持することができるため、密着性と耐衝撃性の両方を兼備できるが、低温での耐衝撃性を十分に改善できるまでには至っていない。

更に、特開平7-290643号公報や特開平7-290644号公報には、ポリエステル樹脂、アイオノマー樹脂、及びポリエステルエラストマーの3元組成物を金属板の被膜に応用する技術が開示されている。当該技術では低温での耐衝撃性や室温での耐衝撃性がある程度改善されているものの、十分なレベルにまでには改善できていない。

特開昭58-17148号公報には、芳香族ポリエステルに対して特定のグリシジル基含有共重合体と共に特定のエチレン系共重合体を含有させたポリエステル組成物が開示されている。しかしながら、当該特許には、ポリエステル樹脂中に極性基含有樹脂でカプセル化したゴム状弾性体樹脂を分散させると言う本願発明の基本となる樹脂皮膜構造に関して開示も示唆もない。又、当該特許に開示される組成物は、射出成形及び押出成形で成形品を得るために用いる樹脂組成物であり、本願発明の金属板被覆用樹脂フィルムとは用途の面でも大きく異なっている。

そこで、本発明の目的は、耐衝撃性、耐薬品性、成形性、耐熱性、及びガスバリア性に優れているだけでなく、金属との密着性にも優れた金属板被覆用の樹脂組成物を提供することである。

更に、本発明の目的は、かかる樹脂組成物を使用した金属板被覆用樹脂フィルムを提供し、また、該樹脂フィルムを積層した樹脂被膜により被覆された樹脂被覆金属板を提供し、更に該樹脂被覆金属板を成形してなる樹脂被覆金属容器を提供する。

#### 発明の開示

すなわち、本発明は、固有粘度が0.5～2.0dl/gであるポリエステル樹脂(A)、ゴム状弾性体樹脂(B)及び極性基を有するユニットを1重量%以上含有するビニル

重合体(C)からなり、ポリエステル樹脂(A)中にゴム状弾性体樹脂(B)が微細分散し、かつ少なくともゴム状弾性体樹脂(B)の一部がビニル重合体(C)でカプセル化された構造を有していることを特徴とする金属板被覆用樹脂組成物であり、さらに、ポリエステル樹脂(A)中に微細分散したゴム状弾性体樹脂(B)の等価球換算径が $1\mu\text{m}$ 以下であり、ポリエステル樹脂(A)100重量部に対して、ゴム状弾性体樹脂(B)が1～50重量部、及びビニル重合体(C)が1～50重量部からなる金属板被覆用樹脂組成物である。

また、上記ポリエステル樹脂(A)がテレフタル酸50～95モル%、イソフタル酸及び/又はオルソフタル酸50～5モル%からなる酸成分と、炭素数2～5のグリコールからなるジオール成分で構成されている金属板被覆用樹脂組成物である。また、上記ゴム状弾性体樹脂(B)がポリオレフィン樹脂であり、更に、ポリオレフィン樹脂がエチレンと炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンの共重合体もしくはエチレン、炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィン及び非共役ジエンからなる3元共重合体である金属板被覆用樹脂組成物である。また、上記ビニル重合体(C)がアイオノマー樹脂である金属板被覆用樹脂組成物である。

また、上記のゴム状弾性体樹脂(B)とビニル重合体(C)がコア-シェルタイプゴム状弾性体を構成し、ゴム状弾性体樹脂(B)がコア部、ビニル重合体(C)がシェル部である金属板被覆用樹脂組成物であり、また、ビニル重合体(C)がアクリレート系重合体であり、更に、アクリレート系重合体に、エポキシ基もしくは芳香族ポリエステル結合を含有するユニットが、アクリレートユニットに対して15重量%以下導入されている金属板被覆用樹脂組成物である。

また、本発明は、上記樹脂組成物を、単独で又は他の樹脂組成物及び/又は接着剤と組み合わせて、積層してなる金属板被覆用樹脂フィルムであり、更に、本発明は、かかる金属板被覆用樹脂フィルムを金属板の片面又は両面に単一層状に又は多層状に被覆してなる樹脂被覆金属板であり、そして、本発明は、かかる樹脂被覆金属板を成形してなる樹脂被覆金属容器である。

#### 図面の簡単な説明

図1～図3は本発明の樹脂被覆金属板の例を示す。図1は片面単層ラミネー

トの例であり、図2は両面単層ラミネートの例であり、これらの図において、1は金属板、2、3は本発明の樹脂フィルムである。図3において1は金属板、2は多層樹脂フィルムの例であり、2-1ないし2-3が各々多層フィルムを構成する樹脂フィルムであるが、樹脂フィルム2-1ないし2-3のいずれかの1以上の樹脂フィルムが本発明の樹脂フィルムであればよく、3は対向面の樹脂フィルムであり、この樹脂フィルム3は本発明の樹脂フィルムであっても、別の樹脂フィルムであってもいずれでもよい。

図4は図2の如き樹脂フィルム被覆金属板を用い絞り加工して成形した容器の例である。1は金属板、2、3は樹脂フィルムである。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の金属板被覆用樹脂組成物及びこれを用いた樹脂フィルム、樹脂被覆金属板並びに樹脂被覆金属容器について説明する。

本発明の金属板被覆用樹脂組成物は、固有粘度が0.5～2.0dl/gであるポリエステル樹脂(A)、ゴム状弾性体樹脂(B)及び極性基を有するユニットを1重量%以上含有するビニル重合体(C)からなり、ポリエステル樹脂(A)中にゴム状弾性体樹脂(B)が微細分散し、かつ少なくともゴム状弾性体樹脂(B)の一部がビニル重合体(C)でカプセル化された構造を有していなければならない。

ここで、微細分散とは、ゴム状弾性体樹脂(B)が100 $\mu$ m以下の等価球換算径でポリエステル樹脂(A)中に分散している状態である。ゴム状弾性体樹脂(B)の等価球換算径が100 $\mu$ m超では、本発明の樹脂組成物をフィルムに加工することが困難となる。好ましくは1 $\mu$ m以下、より好ましくは0.5 $\mu$ m以下の等価球換算径であることが望ましい。1 $\mu$ m超では、十分な耐衝撃性を発揮できない場合がある。

また、ビニル重合体(C)でカプセル化されたゴム状弾性体樹脂(B)とは、ゴム状弾性体樹脂(B)界面の80%以上、好ましくは95%以上をビニル重合体(C)が被覆し、ポリエステル樹脂(A)とゴム状弾性体樹脂(B)との直接接触面積を20%未満とした構造である。このような構造とすることにより、ゴム状弾性体樹脂(B)が金属板に接してもビニル重合体(C)が金属板との密着性を有するため、樹脂組成物と金属板との密着性を確保できる。



ゴム状弾性体樹脂(B)の全てがビニル重合体(C)でカプセル化されている必要はなく、少なくとも体積比で70%以上のゴム状弾性体樹脂(B)がビニル重合体(C)でカプセル化されていれば良い。カプセル化されていないゴム状弾性体樹脂(B)が体積比で30%超存在する場合は、樹脂組成物を金属板に被覆した際に、金属板に直接接触するゴム状弾性体樹脂(B)の比率が増加してしまい、樹脂組成物と金属板との密着性を確保できなくなる。カプセル化されていないゴム状弾性体樹脂(B)の等価球換算径は特に規定するものではないが、耐衝撃性、加工性の観点から0.5 $\mu$ m以下が望ましい。

また、過剰量のビニル重合体(C)が、ゴム状弾性体樹脂(B)をカプセル化しないで、単独でポリエステル樹脂(A)中に分散していても良い。カプセル化しないビニル重合体(C)の量、径は、特に制限するものではないが、全ビニル重合体(C)の体積比で20%以下、等価球換算径で0.5 $\mu$ m以下であることが望ましい。体積比で20%超では、樹脂組成物の耐熱性等の基本特性が変化する場合がある。また、等価球換算径が0.5 $\mu$ m超では、加工性が低下する場合がある。

本発明の金属板被覆用樹脂組成物は、上記の構造を有していれば良く、組成を特に限定するものではないが、ポリエステル樹脂(A)100重量部に対して、ゴム状弾性体樹脂(B)が1～50重量部、及びビニル重合体(C)が1～50重量部からなる金属板被覆用樹脂組成物であることが好ましい。ゴム状弾性体樹脂(B)が1重量部未満では十分な耐衝撃性を付与できない場合があり、50重量部超では耐熱性が低下する場合がある。ビニル重合体(C)が1重量部未満ではゴム状弾性体樹脂(B)を十分にカプセル化しきれない場合があり、50重量部超では耐熱性が低下する場合がある。

本発明に使用するポリエステル樹脂(A)の固有粘度は0.5～2.0dl/g、好ましくは0.65～1.7dl/g、より好ましくは0.8～1.5dl/gである。固有粘度が0.5dl/g未満の場合は、ゴム状弾性体樹脂(B)や極性モノマー含有ビニル重合体(C)と均一に混合しないため機械強度や耐衝撃性が低く、一方、固有粘度が2.0dl/gを越える場合には成形性が不良となり、何れも好ましくない。

上記固有粘度は、25℃のo-クロロフェノール中、0.5%の濃度で測定し、下記(i)式によって求められる。式中、Cは溶液100ml当たりの樹脂のg数で表わした濃度

を、 $t_0$ は溶媒の流下時間を、 $t$ は溶液の流下時間を各々表す。

$$\text{固有粘度} = \{\ln(t/t_0)\}/C \quad (i)$$

本発明に使用するポリエステル樹脂(A)とは、ヒドロキシカルボン酸化合物残基のみを、また、ジカルボン酸残基及びジオール化合物残基を、あるいは、ヒドロキシカルボン酸化合物残基とジカルボン酸残基及びジオール化合物残基とをそれぞれ構成ユニットとする熱可塑性ポリエステルである。また、これらの混合物であっても良い。

ヒドロキシカルボン酸化合物残基の原料となるヒドロキシカルボン酸化合物を例示すると、p-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシエチル安息香酸、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(4'-カルボキシフェニル)プロパン等が挙げられ、これらは単独で使用しても、また、2種類以上を混合して使用しても良い。

また、ジカルボン酸残基を形成するジカルボン酸化合物を例示すると、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、ジフェン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びアジピン酸、ビメリン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸、マロン酸、コハク酸、リンゴ酸、クエン酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸等が挙げられ、これらは単独で使用しても、また、2種類以上を混合して使用しても良い。

次に、ジオール残基を形成するジオール化合物を例示すると、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、「ビスフェノールA」と略称する)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2-ヒドロキシフェニル)メタン、o-ヒドロキシフェニル-p-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン、ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スル



ホン、ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルメタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-ブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4,4'-ビフェノール、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン等の芳香族ジオール及びエチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ペンタメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、ドデカメチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、水添ビスフェノールA等の脂肪族ジオール、シクロヘキサンジメタノール等の脂環族ジオール等が挙げられ、これらは単独で使用することも、また、2種類以上を混合して使用することもできる。また、これらから得られるポリエステル樹脂を単独で使用しても、2種類以上混合して使用しても良い。

本発明に使用するポリエステル樹脂(A)は、これらの残基又はその組み合わせにより構成されていれば良いが、中でも芳香族ジカルボン酸残基とジオール残基より構成される芳香族ポリエステル樹脂であることが、加工性、熱的安定性の観点から好ましい。

また、本発明に使用するポリエステル樹脂(A)は、トリメシン酸、ピロメリット酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールメタン、ペンタエリスリトール等の多官能化合物から誘導される構成単位を少量、例えば2モル%以下の量を含んでいても良い。

耐熱性や加工性の面から、これらのジカルボン酸化合物、ジオール化合物の組み合わせの中で最も好ましい組み合わせは、テレフタル酸50～95モル%、イソフタル酸及び/又はオルソフタル酸50～5モル%のジカルボン酸化合物と、炭素数2～5のグリコールのジオール化合物との組み合わせである。

本発明に使用する好ましいポリエステル樹脂(A)を例示すると、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリブチレン-2,6-ナフタレート等が挙げられるが、中でも適度の機械特性、ガスバリア性、及び金属密着性を有するポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリブチレン-2,6-ナフタレートが最も好ましい。

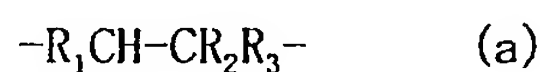
本発明に使用するポリエステル樹脂(A)は、ガラス転移温度( $T_g$ 、サンプル量約10mg、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の示差型熱分析装置(DSC)で測定)が、通常 $50\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $60\sim 100^{\circ}\text{C}$ であることが望ましい。このポリエステル樹脂(A)は、非晶性であっても結晶性であっても良く、結晶性である場合には、結晶融解温度( $T_m$ )が、通常 $210\sim 265^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $210\sim 245^{\circ}\text{C}$ であり、低温結晶化温度( $T_c$ )が、通常 $110\sim 220^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $120\sim 215^{\circ}\text{C}$ であることが望ましい。 $T_m$ が $210^{\circ}\text{C}$ 未満であったり、 $T_c$ が $110^{\circ}\text{C}$ 未満の場合は、耐熱性が不十分で絞り加工時にフィルム形状を保持できない場合がある。また、 $T_m$ が $265^{\circ}\text{C}$ 超であったり、 $T_c$ が $220^{\circ}\text{C}$ 超の場合は、金属板の表面凹凸に充分樹脂が入り込めず、密着不良となる場合がある。

次に、本発明に使用するゴム状弾性体樹脂(B)は、公知のゴム状弾性体樹脂を広く使用できる。中でも、ゴム弾性発現部のガラス転移温度( $T_g$ 、サンプル量約10mg、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の示差型熱分析装置(DSC)で測定)が $50^{\circ}\text{C}$ 以下、室温でのヤング率が1000MPa以下、及び破断伸びが50%以上であるゴム状弾性体樹脂が好ましい。ゴム弾性発現部の $T_g$ が $50^{\circ}\text{C}$ 超、室温でのヤング率が1000MPa超、及び破断伸びが50%未満では、十分な耐衝撃性を発現できない。低温での耐衝撃性を確保するためには、 $T_g$ が $10^{\circ}\text{C}$ 以下、より望ましくは $-30^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましい。また、より確実な耐衝撃性を確保するためには、室温でのヤング率は100MPa以下、より望ましくは10MPa以下であることが、破断伸びは100%以上、より望まし

くは300%以上であることが、好ましい。

本発明に使用するゴム状弾性体樹脂(B)を具体的に例示すると、ポリオレフィン樹脂や、ブタジエン-スチレン共重合体(SBR)、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体(NBR)、ポリイソプレン(IPR)、ポリブタジエン(BR)等のジエン系エラストマー、スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体(SBS)及びその水添物(SEBS)、ゴム変性スチレン(HIPS)、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合体(ABS)等のスチレン系エラストマー、ジメチルシロキサンを主成分とするシリコンエラストマー、芳香族ポリエステル-脂肪族ポリエステル共重合体もしくは芳香族ポリエステル-ポリエーテル共重合体等のポリエステルエラストマー、ナイロンエラストマー等が挙げられる。

中でも、ポリオレフィン樹脂は水蒸気透過性が低いため好ましい。ポリオレフィン樹脂は、下記一般式(a)



(式中、 $R_1$ と $R_3$ は各々独立に炭素数1~12のアルキル基又は水素を示し、 $R_2$ は炭素数1~12のアルキル基、フェニル基又は水素を示す)で表わされる繰り返し単位を有する樹脂である。

本発明に使用するポリオレフィン樹脂は、これらの構成単位の単独重合体であっても、また、2種類以上の共重合体であっても、更に、これらのユニットで形成される樹脂単位の共重合体であっても良い。

繰り返し単位の例としては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン等の $\alpha$ -オレフィンを付加重合した時に現れる繰り返し単位や、イソブテンを付加した時の繰り返し単位等の脂肪族オレフィン、スチレンモノマーの他にo-, m-, p-メチルスチレン、o-, m-, p-エチルスチレン、t-ブチルスチレン等のアルキル化スチレン、モノクロロスチレン等のハロゲン化スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン系モノマーの付加重合体単位等の芳香族オレフィン等が挙げられる。

ポリオレフィン樹脂を例示すると、 $\alpha$ -オレフィンの単独重合体であるポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテン、ポリヘキセン、ポリオクテニレン等が挙げられる。また、上記ユニットの共重合体としてはエチレン・ブ

ロピレン共重合体、エチレン・ブテン共重合体、エチレン・プロピレン・1,6-ヘキサジエン共重合体、エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボーネン共重合体等の脂肪族ポリオレフィンや、スチレン系重合体等の芳香族ポリオレフィン等が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、上記繰り返し単位を満足していれば良い。また、これらの樹脂を単独若しくは2種類以上混合して使用しても良い。

また、ポリオレフィン樹脂は、上記のオレフィンユニットが主成分であれば良く、上記のユニットの置換体であるビニルモノマー、極性ビニルモノマー、ジェンモノマーがモノマー単位若しくは樹脂単位で共重合されていても良い。共重合組成としては、上記ユニットに対して50モル%以下、好ましくは30モル%以下である。50モル%超では寸法安定性等のポリオレフィン樹脂としての特性が低下する。

極性ビニルモノマーの例としては、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等のアクリル酸誘導体、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等のメタクリル酸誘導体、アクリロニトリル、無水マレイン酸、無水マレイン酸のイミド誘導体、塩化ビニル等が挙げられる。

ジェンモノマーとしては、ブタジエン、イソプレン、5-メチレイデン-2-ノルボーネン、5-エチリデン-2-ノルボーネン、ジングロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン等が挙げられる。

ポリオレフィン樹脂として耐衝撃強度を付与するために最も好ましい樹脂は、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-ペンテン-1共重合体、エチレン-3-エチルペンテン共重合体、エチレン-オクタセン-1共重合体等のエチレンと炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンの共重合体、もしくは、前記2元共重合体にブタジエン、イソプレン、5-メチレイデン-2-ノルボーネン、5-エチリデン-2-ノルボーネン、ジングロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン等を共重合したエチレン、炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィン及び非共役ジェンからなる3元共重合体である。中でも、ハンドリングのし易さから、エチレン-プロピレン共重合体やエチレン-ブテン-1共重合体の2元共重合体、若しくは、エチレン-プロピレン共重合体やエチレン-ブテン-1共重合体に、非共役ジェンとして5-メチレイ

デン-2-ノルボーネン、5-エチリデン-2-ノルボーネン、ジングロペンタジエン、1,4-ヘキサジエンを使用し、 $\alpha$ -オレフィン量を20～60モル%、非共役ジエンを0.5～10モル%共重合した樹脂が最も好ましい。

次に、本発明に使用する極性基を有するユニットを1重量%以上含有するビニル重合体(C)とは、ポーリングの電気陰性度の差が0.9(eV)<sup>0.5</sup>以上ある元素が結合した基を有するユニットを1重量%以上含有するビニル重合体である。極性基を有するユニットが1重量%未満では、ゴム状弾性体樹脂(B)をビニル重合体(C)でカプセリングしても金属板との十分な密着性を発現できない。

ポーリングの電気陰性度の差が0.9(eV)<sup>0.5</sup>以上ある元素が結合した基を具体的に例示すると、-C-O-、-C=O、-COO-、エポキシ基、C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N-、-CN、-NH<sub>2</sub>、-NH-、-X(X;ハロゲン)、-SO<sub>3</sub>-、等が挙げられる。

極性基を有するユニットを例示すると、-C-O-基を有する例としてビニルアルコール、-C=O基を有する例としてビニルクロロメチルケトン、-COO-基を有する例としてアクリル酸、メタクリル酸、酢酸ビニル、プロピオン酸等のビニル酸及びその金属塩若しくはエステル誘導体、エポキシ基を有する例としてはアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、エタメタクリル酸グリシジル、イタクリル酸グリシジル等の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステル、C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基を有する例として無水マレイン酸、C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N-基を有する例として無水マレイン酸のイミド誘導体、-CN基を有する例としてアクリロニトリル、-NH<sub>2</sub>基を有する例としてアクリルアミン、-NH-基を有する例としてアクリルアミド、-X基を有する例として塩化ビニル、-SO<sub>3</sub>-基を有する例としてスチレンスルホン酸、等が挙げられ、これらが単独でまたは複数でビニル重合体(C)に含有されていても良い。ビニル重合体(C)に含有される極性基を有するユニットは、ポーリングの電気陰性度の差が0.9(eV)<sup>0.5</sup>以上ある元素が結合した基を有するユニットであれば良く、上記の具体例に限定されるものではない。

本発明に使用するビニル重合体(C)を例示すると、上記の極性基含有ユニットの単独若しくは2種類以上の重合体、及び上記極性基含有ユニットと下記一般式(b)で示される無極性ビニルモノマーとの共重合体等が挙げられる。



(式中、 $R_1$ 、 $R_3$ は各々独立に炭素数1～12のアルキル基若しくは水素を、 $R_2$ は炭素数1～12のアルキル基、フェニル基若しくは水素を示す。)

一般式(b)の無極性ビニルモノマーを具体的に示すと、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ドデセン等の $\alpha$ -オレフィン、イソブテン、イソブチレン等の脂肪族ビニルモノマー、スチレンモノマーの他にo-、m-、p-メチルスチレン、o-、m-、p-エチルスチレン、1-ブチルスチレン等のアルキル化スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン系モノマーの付加重合体単位等の芳香族ビニルモノマー等が挙げられる。

極性基含有ユニットの単独重合体を例示すると、ポリビニルアルコール、ポリメチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル等が挙げられる。また、極性基含有ユニットと無極性ビニルモノマーとの共重合体を例示すると、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体及びこれらの共重合体中のカルボン酸の一部若しくは全部を金属イオンで中和したアイオノマー樹脂、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸エチル共重合体、エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、ブテン-エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体等が挙げられる。バリア性確保の観点から、 $\alpha$ -オレフィンと極性基を有するユニットとの共重合体が好ましい組み合わせである。なお、本発明に使用するビニル重合体(C)は、極性基を有するユニットを1重量%以上含有するビニル重合体であれば良く、上記の具体例に限定されるものではない。また、ビニル重合体(C)の分子量は特に限定するものではないが、数平均分子量で2000以上500000以下が好ましい。2000未満や500000超では、ゴム状弾性体樹脂(B)を十分にカプセリングできない場合がある。

ポリエステル樹脂(A)中にビニル重合体(C)でカプセル化したゴム状弾性体樹脂(B)を微細分散させるには、ビニル重合体(C)とポリエステル樹脂(A)及びゴム状弾性体樹脂(B)との界面張力のバランスを適切にすることが重要である。好まし



くはビニル重合体(C)のゴム状弾性体樹脂(B)に対するSpread Parameter ( $\lambda_{(Resin C)/(Resin B)}$ )が正になるように極性基を有するユニットの含有量を制御することが望ましい。 $\lambda_{(Resin C)/(Resin B)}$ を正にすることにより、ビニル重合体(C)でゴム状弾性体樹脂(B)をカプセルしても熱力学的な安定性が確保できる。異種高分子間のSpread Parameterとは、S. Y. Hobbs; Polym., Vol. 29, p1598(1989)で定義されているパラメータであって、下記の式(ii)

$$\lambda_{(Resin C)/(Resin B)} = \gamma_{(Resin B)/(Resin A)} - \gamma_{(Resin C)/(Resin B)} - \gamma_{(Resin C)/(Resin A)} \quad (ii)$$

[但し、式中、Resin Aはポリエステル樹脂(A)を、Resin Bはゴム状弾性体樹脂(B)を、また、Resin Cはビニル重合体(C)をそれぞれ示し、また、 $\gamma_{i/j}$ は樹脂iと樹脂j間の界面張力であり、近似的には樹脂iと樹脂j間の相溶性を示すパラメータ $X_{i/j}$ (相溶性が良好なほど小さな値を示す)の0.5乗に比例する。]

で与えられる。

ポリエステル樹脂(A)とゴム状弾性体樹脂(B)との相溶性は低く、 $\gamma_{(Resin B)/(Resin A)} > 0$ となるので、ビニル重合体(C)の無極性ビニルモノマー(Monomer V)と極性基含有ユニット(Monomer U)の配合比を調整して、下記の式(iii)、(iv)

$$X_{A/C} = \phi X_{(Resin A)/(Monomer V)} + (1 - \phi) X_{(Resin A)/(Monomer U)} - \phi(1 - \phi) X_{(Monomer V)/(Monomer U)} \quad (iii)$$

$$X_{B/C} = \phi X_{(Resin B)/(Monomer V)} + (1 - \phi) X_{(Resin B)/(Monomer U)} - \phi(1 - \phi) X_{(Monomer V)/(Monomer U)} \quad (iv)$$

[但し、 $\phi$ は無極性ビニルモノマーの配合比(体積比)を示す。]

で与えられるゴム状弾性体樹脂(B)とビニル重合体(C)との相溶性を示す $X_{B/C}$ 及びポリエステル樹脂(A)とビニル重合体(C)との相溶性を示す $X_{A/C}$ を0に近付けるようにすれば、 $\lambda_{(Resin C)/(Resin B)}$ を正にすることが可能となる。

したがって、好ましいビニル重合体(C)は、ポリエステル樹脂(A)及びゴム状弾性体樹脂(B)の種類に応じて、これらの樹脂との相溶性を考慮して決定される。具体的に好ましい組み合わせを例示すると、ポリエステル樹脂(A)が芳香族ジカルボン酸残基とジオール残基より構成される芳香族ポリエステル樹脂で、ゴム状弾性体樹脂(B)がポリオレフィン樹脂である場合、ビニル重合体(C)としてエチレンと極性基を有するユニットとの共重合体や、無水マレイン酸若しくはグリシジ

ルメタクリレートを1重量%以上導入したSEBSが好ましく、中でもエチレンと極性基を有するユニットとの共重合体は、エチレンと極性基を有するユニット間の配合比を適切に制御することにより、 $\lambda_{(Resin C)/(Resin B)}$ を正に制御し易い。より好ましくは、エチレンと極性基を有するユニットとの共重合体にポリエステル樹脂(A)と共有結合、配位結合、水素結合、イオン結合等の化学作用を有する官能基が導入されていると、カプセル化した際にポリエステル樹脂(A)とビニル重合体(C)との界面を熱力学的により安定化できることから望ましい。

エチレンと極性基を有するユニットとの共重合体をより具体的に示せば、エチレン-ビニル酸共重合体、エチレン-ビニル酸エステル共重合体やこれらのアイオノマー樹脂、エチレンと $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステルとの共重合体、エチレンとビニル酸若しくはビニル酸エステルと $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステルとの3元共重合体、等である。中でも、アイオノマー樹脂、エチレンと $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステルとの共重合体、エチレンとビニル酸若しくはビニル酸エステルと $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和酸のグリシジルエステルとの3元共重合体が好ましい。これらの樹脂は、ポリエステル樹脂(A)と比較的強い化学的相互作用を示し、ゴム状弾性体樹脂(B)と安定したカプセル構造を形成する。その中でも、アイオノマー樹脂は、温度によってポリエステル樹脂(A)との化学作用の強度が変化するので、成形性の観点から最も好ましいものである。

アイオノマー樹脂としては、公知のアイオノマー樹脂を広く使用することができる。具体的には、ビニルモノマーと $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸との共重合体で共重合体中のカルボン酸の一部若しくは全部を金属陽イオンにより中和したものである。

ビニルモノマーを例示すると、上記の $\alpha$ -オレフィンやスチレン系モノマー等であり、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸を例示すると炭素数3~8の $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸でより具体的にはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、マレイン酸モノメチルエステル、無水マレイン酸、マレイン酸モノエチルエステル等が挙げられる。

中和する金属陽イオンを例示すると、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Li^+$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 等の1価又は2価の金属陽イオンが挙げられる。また、金属陽

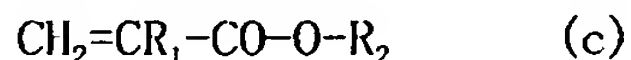
イオンで中和されていない残余のカルボキシル基の一部は低級アルコールでエステル化されていても良い。

アイオノマー樹脂を具体的に例示すると、エチレンとアクリル酸、メタクリル酸等の不飽和モノカルボン酸との共重合体、あるいはエチレンとマレイン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸との共重合体であって、共重合体中のカルボキシル基の一部若しくは全部がナトリウム、カリウム、リチウム、亜鉛、マグネシウム、カルシウム等の金属イオンで中和された樹脂が挙げられる。これらの中で、ポリエステル樹脂(A)とゴム状弾性体樹脂(B)との相溶性を改善する目的で最も好ましいのが、エチレンとアクリル酸又はメタクリル酸の共重合体(カルボキシル基を有する構成単位が2～15モル%)で、重合体中のカルボキシル基の30～70%がNa、Zn等の金属陽イオンで中和されている樹脂である。

また、本発明に使用するゴム状弾性体樹脂(B)とビニル重合体(C)でコア-シェルタイプゴム状弾性体を構成し、ゴム状弾性体樹脂(B)がコア部、ビニル重合体(C)がシェル部とすることにより、本発明の樹脂組成物の分散構造を比較的容易に形成することが可能である。このコア-シェルタイプゴム状弾性体は、コア部とシェル部から構成される2層構造を有しており、コア部は軟質なゴム状態であって、その表面のシェル部は硬質な樹脂状態である。

コア-シェルタイプゴム状弾性体を例示すると、コア部をアクリル系ゴム状弾性体、ジエン系ゴム状弾性体、若しくはシリコン系ゴム状弾性体で構成し、これにグラフトしたアクリレート若しくはメタクリレートを主成分とするアクリル系重合体がシェル部を構成するゴム状弾性体が挙げられる。なお、グラフトとは、コア部の樹脂とシェル部の樹脂とのグラフト共重合化を意味する。

コア部を構成するゴム状弾性体を具体的に示すと、一般式(c)の構造を有するモノマーから得られるユニットで構成されるアクリレート系重合体、又は、ジエン系重合体、あるいは、ジメチルシロキサンを主体とするゴム状弾性体である。



上記のアクリレート系重合体の構成ユニットを具体的に例示すると、アルキルアクリレートやアルキルメタクリレート、アルキルエタクリレート等であり、 $\text{R}_1$ は水素又は炭素数1～12のアルキル基を、また、 $\text{R}_2$ は炭素数1～12のアルキル基を

有するものが好ましい。さらに具体的には、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、n-オクチルメタクリレート等が挙げられる。中でも耐衝撃性付与という観点から、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-ヘキシルアクリレート、メチルメタクリレート、n-オクチルメタクリレートが好ましい。コア部を形成するアクリレート系重合体は、これらの単独重合体であっても、2種類以上の共重合体であっても良い。

また、コア部を構成するアクリレート系重合体は、上記のアクリレートが主成分であれば、他のビニルモノマーが共重合されていても良い。主成分とは50重量%以上である。具体的にビニルモノマーを例示すると、 $\alpha$ -オレフィンモノマーやスチレン系モノマー、極性ビニルモノマーが挙げられる。より具体的に示すと、 $\alpha$ -オレフィンモノマーとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン等が挙げられ、スチレン系モノマーとしては、スチレンモノマーの他にo, m, p-エチルスチレン、t-ブチルスチレン等のアルキル化スチレン、モノクロロスチレン等のハロゲン化スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等が挙げられ、また、極性ビニルモノマーとしてはアクリル酸、アクリロニトリル、無水マレイン酸及びそのイミド誘導体、酢酸ビニル、塩化ビニル、プロピオン酸ビニル等が挙げられる。

更に、コア部を構成するアクリレート系重合体は、ゴム弾性を発揮するために架橋剤により一部架橋されていることが好ましい。架橋剤を例示すると、ポリエチレン性不飽和を有するビニルモノマーで、ジビニルベンゼン、ブチレンジアクリレート、エチレンジメタクリレート、ブチレンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリアリルアヌレート、トリアリルイソシアネート等が挙げられる。架橋剤の添加量は30重量%以下、好ましくは20重量%以下、より好ましくは5重量%以下である。30重量%超では硬化してゴム弾性が発揮できない場合が多い。

また、コア部を構成するジエン系重合体は、ジエンモノマーの重合体若しくはその水添重合体であり、具体的にはポリブタジエン及びその水添重合体、ブタジエンとスチレンとの共重合体及びその水添重合体等が挙げられる。

コア部を構成する重合体の分子量は、特に制限するものではないが、数平均分子量で2000以上が好ましい。2000未満では十分なゴム弾性を発揮できない。また、コア部が架橋したアクリレート系重合体である場合は、架橋点間分子量が2000以上であることが十分なゴム弾性を付与する観点から好ましい。

コア部を構成する重合体のガラス転移温度(昇温速度10°C/分、示差型熱分析装置(DSC)で測定)は、30°C以下であることが好ましく、より好ましくは10°C以下、さらに好ましくは-10°C以下である。ガラス転移温度が30°C超では、室温以下でのゴム弾性が発揮し難い。

次に、コア-シェルタイプゴム状弾性体のシェル部について説明する。シェル部は、アクリレート系重合体で構成されていることが重要であり、アクリレート系重合体の極性を利用することにより、コア-シェルタイプゴム状弾性体が金属板に接触した際に密着性が確保できる。

シェル部を構成するアクリレート系重合体は、一般式(c)のユニットからなる重合体である。具体的には先に挙げたモノマーの重合体であり、アクリレートユニットが主成分である限り、上記のビニルモノマーと共重合していても良い。ここで主成分とは50重量%以上である。他のビニルモノマーと共重合した場合、アクリレート成分の組成比は70重量%以上であることが好ましい。70重量%未満では、アクリレートユニットの極性が十分に利用できず、金属板との密着性が不十分な場合がある。

コア-シェルタイプゴム状弾性体は、コア部が軟質なゴム状物質であるので、シェル部を構成する樹脂は硬質であることがハンドリング性から必要である。このためには、シェル部を構成するアクリレート系重合体のガラス転移温度(昇温速度10°C/分、示差型熱分析装置(DSC)で測定)が30°C以上であることが好ましく、より好ましくは50°C以上である。

シェル部を構成するアクリレート系重合体ユニットとして最も好ましいのは、ガラス転移温度が上記の範囲にあり、また、重合速度の制御が容易であることからメチルメタクリレートである。

更に、シェル部を構成するアクリレート系重合体には、ポリエステル樹脂(A)との相溶性を確保するために、ポリエステル樹脂(A)の残留末端官能基やエステ

ル結合と反応可能な官能基若しくは結合基が導入されていることが好ましい。官能基を具体的に例示すれば、エポキシ基、カルボキシル基、水酸基、酸無水物基、アミノ基が挙げられ、シェル部をグラフト化する際に、これらの官能基を有する公知のビニルモノマーを添加することにより官能基が導入できる。また、結合基を例示すれば、エステル結合、カーボネート結合、アミド結合等が挙げられ、シェル部をグラフト化する際に、T. O. Ahn, et al.; J. Polym. Sci. Part A Vol. 31, 435 (1993)に開示されているようなこれらの結合を有する開始剤を使用することにより結合基が導入できる。これらの官能基や結合基の中で、反応性の観点から最も好ましいのが、エポキシ基及び芳香族-芳香族のエステル結合であり、シェル部を重合する際に、それぞれ、グリシジルメタクリレート、T. O. Ahn, et al.; J. Polym. Sci. Part A Vol. 31, 435 (1993)に開示されているポリアリレートアゾ開始剤を添加することにより、上記のエポキシ基及びエステル結合が導入できる。

これらの官能基、結合基を含有するユニットの導入量は、各々反応性によって導入量が決定され、アクリレートユニットが主成分である範囲においては特に限定するものではない。しかし、官能基の場合は、官能基含有ユニットの導入量が15重量%以下であることが好ましく、より好ましくは5重量%以下である。15重量%超では混練工程で楕形ポリマーが生成され、ポリエステル樹脂(A)に対する相溶性が十分に向上しない場合がある。また、結合基である場合は、結合基含有ユニットの導入量が15重量%以下であることが好ましい。15重量%超では結合基を有するユニットがドメインを形成し、ポリエステル樹脂(A)に対する相溶性が向上できない場合がある。

コア-シェルタイプゴム状弾性体は、ゴム状重合体であるコア部を20重量%以上、好ましくは50重量%以上、より好ましくは80重量%以上含有していることが望ましい。20重量%未満では十分な耐衝撃性が発揮できない場合がある。

本発明の樹脂組成物は、公知の混合法により製造することができる。

具体的には、適切な界面張力の差を有するポリエステル樹脂(A)、ゴム状弾性体樹脂(B)及びビニル重合体(C)を所定の温度、例えば200～350℃で公知の各種混合機を用いて熔融混練することにより、界面張力差を利用してカプセル構造を形



成して製造することができる。

また、ゴム状弾性体樹脂(B)とビニル重合体(C)とをグラフト化してコア-シェルタイプゴム状弾性体を形成させた後、ポリエステル樹脂(A)と混合することによっても製造できる。コア-シェルタイプゴム状弾性体は、公知のラジカル重合法で重合できるが、中でも米国特許第4096202号に記載されているような乳化重合法が生成した重合体の粒径をマイクロに制御する観点から好適である。重合法を具体的に示すと、以下の方法が挙げられるが、コア-シェルタイプグラフトゴム状弾性体でシェル部がアクリレート系重合体であれば良く、製法を当該製法に制限するものではない。

第一段階の重合として、上述のコア部を構成するユニットモノマーをラジカル重合する。この際に、グラフト剤として、ポリエチレン性不飽和を有し複数の2重結合を有するモノマーを約0.1~5重量%添加する。本グラフト剤の複数の2重結合は各々反応速度が異なることが好ましく、具体的にはアリルメタクリレート、ジアリルマレード等である。コア部の重合体を重合後、第二段階の重合として、シェル部を構成するモノマー及び開始剤を添加してシェル部をグラフト重合することによりコア-シェルタイプゴム状弾性体を得る。

次に、コア-シェルタイプゴム状弾性体を具体的に例示すると、コア部がポリブチルアクリレート、シェル部がポリメチルメタクリレートからなるMBA樹脂、コア部がブタジエン-スチレン共重合体、シェル部がポリメチルメタクリレートからなるMBS樹脂、コア部がポリジメチルシロキサン、シェル部がポリメチルメタクリレートからなる重合体等が挙げられ、更には、米国特許第4096202号に開示されているアクリレートベースコア-重合アクリレートシェル重合体を本発明に使用することができる。

本発明に使用するポリエステル樹脂(A)とコア-シェルタイプゴム状弾性体からなる樹脂組成物には、ポリエステル樹脂(A)とコア-シェルタイプゴム状弾性体との相溶性を向上する目的で、公知の相溶化剤を添加しても良い。相溶化剤の添加量は15重量%以下が好ましく、より好ましくは5重量%以下である。15重量%超では、相溶化剤が独自に相構造を形成する場合があります、十分な相溶性向上効果が発揮し難い。具体的に相溶化剤を例示すると、反応型相溶化剤と非反応型相溶化剤が

挙げられ、反応型相溶化剤としては、コア-シェルタイプゴム状弾性体と相溶なポリエステル樹脂(A)の末端残留官能基や結合手と反応可能な官能基や結合手を導入したポリマーが挙げられる。より具体的には、コア-シェルタイプゴム状弾性体のシェル部を構成するポリマーにグリシジルメタクリレート、無水マレイン酸をランダム共重合した重合体や、シェル部を構成するポリマーに芳香族ポリエステルをブロック、グラフト共重合した重合体が挙げられる。また、非反応型相溶化剤としては、コア-シェルタイプゴム状弾性体のシェル部を構成するポリマーとポリエステル樹脂(A)のブロック、グラフト共重合体が挙げられる。

本発明の樹脂組成物の混合には、樹脂混練法、溶媒混合法等の公知の樹脂混合方法を広く使用できる。樹脂混練法を例示すると、タンブラーブレンダー、ヘンシェルミキサー、V型ブレンダー等によりドライブレンドで混合した後、1軸若しくは2軸押出機、ニーダー、バンバリーミキサー等で熔融混練する方法が挙げられる。また、溶媒混合法を例示すると、ポリエステル樹脂(A)、ゴム状弾性体樹脂(B)及びビニル重合体(C)の共通溶媒に各樹脂を溶解した後、溶媒を蒸発させたり、共通の貧溶媒に添加して混合物を回収する方法等がある。

また、本発明の金属板被覆用樹脂組成物には、剛性や線膨張特性の改善等を目的に、ガラス繊維、金属繊維、チタン酸カリウンスカー、炭素繊維のような繊維強化剤、タルク、炭酸カルシウム、マイカ、ガラスフレーク、ミルドファイバー、金属フレーク、金属粉末のようなフィラー系強化剤を混入させても良い。これらの充填剤の内、ガラス繊維、炭素繊維の形状としては、6~60 $\mu$ mの繊維径と30 $\mu$ m以上の繊維長を有することが望ましい。また、これらの添加量としては、全樹脂組成物重量に対して5~15重量部であることが望ましい。

更に、本樹脂組成物には、目的に応じて、熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、離型剤、滑剤、顔料、難燃剤、可塑剤、帯電防止剤、抗菌抗カビ剤等を適正量添加することも可能である。

本発明の樹脂組成物は広く金属板の被覆材として使用することができる。金属板は特に限定するものではないが、ブリキ、薄錫めっき鋼板、電解クロム酸処理鋼板(ティンフリースチール)、ニッケルめっき鋼板等の缶用鋼板や、熔融亜鉛めっき鋼板、熔融亜鉛-鉄合金めっき鋼板、熔融亜鉛-アルミニウム-マグネシウム

合金めっき鋼板、熔融アルミニウム-シリコン合金めっき鋼板、熔融鉛-錫合金めっき鋼板等の熔融めっき鋼板や、電気亜鉛めっき鋼板、電気亜鉛-ニッケルめっき鋼板、電気亜鉛-鉄合金めっき鋼板、電気亜鉛-クロム合金めっき鋼板等の電気めっき鋼板等の表面処理鋼板、冷延鋼板やアルミニウム、銅、ニッケル、亜鉛、マグネシウム等の金属板等が挙げられる。また、金属板への被覆も片面又は両面の何れであっても良い。また、本発明の樹脂組成物を金属板へ被覆した際の被覆膜厚みは、特に制限するものではないが、 $1\sim 300\mu\text{m}$ であることが好ましい。 $1\mu\text{m}$ 未満では被膜の耐衝撃性が十分でない場合があり、 $300\mu\text{m}$ 超では経済性が悪い。

金属板への被覆には、公知の方法が使用できる。具体的には、(1)樹脂組成物原料を熔融混練して本樹脂組成物をペレット化したものをTダイスもしくはリング付の押出機で熔融混練もしくは熔融押出してフィルム化し、得られたフィルムを金属板に熱圧着する方法、(2)上記(1)と異なり樹脂組成物原料を熔融混練してペレット化する工程を省略して、本樹脂組成物原料を直接にTダイス付の熔融混練機に投入し、フィルム化し、得られたフィルムを金属板に熱圧着する方法(これら(1)(2)の場合、フィルムは無延伸でも、1方向若しくは2方向に延伸してあっても良い)、(3)上記(1)、(2)においてTダイスから出たフィルムをロールに巻き取ることなく、直接金属板に熱圧着する方法、が挙げられる。

更に、本発明の樹脂組成物には、ゴム状弾性体樹脂(B)が含有されるため、被覆後の膜内部に結晶化度を傾斜させなくても十分な耐衝撃性を発現できる。従って、(4)樹脂組成物を熔融してバーコーターやロールでコーティングする方法、(5)熔融した樹脂組成物に金属板を漬ける方法、(6)樹脂組成物を溶媒に溶解してスピコートする方法、等により金属板に被覆することも可能であり、被覆方法は特に限定されるものではない。

金属板への被覆方法として作業能率から最も好ましいのは、上記(1)～(3)の方法である。(3)の方法を使用して被覆する場合は、フィルム厚みは上記と同様の理由により $1\sim 300\mu\text{m}$ であることが好ましい。さらに膜の表面粗度は、フィルム表面粗度を任意に1mm長測定した結果が $R_{\text{max}}$ で500nm以下であることが好ましい。500nm超では熱圧着で被覆する際に気泡を巻き込む場合がある。

本発明の金属板被覆用樹脂フィルムは、本発明の樹脂組成物からなる樹脂フィルムであり、被覆前の樹脂フィルムでも上記の(4)～(6)の方法等で被覆後に形成された樹脂フィルムであっても良い。また、金属板への被覆工程や金属板加工時の潤滑性を向上する目的で、特開平5-186613号公報に開示されているような公知の滑剤が添加されていても良い。滑剤の粒径は $2.5\mu\text{m}$ 以下が好ましい。 $2.5\mu\text{m}$ 超では樹脂フィルムの機械特性が低下する。滑剤の添加量は金属板の巻取性や深絞り加工性に応じて決定され、例えば平均粒径 $2.0\mu\text{m}$ の単分散シリカでは0.05重量%以下、平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ の2酸化チタンでは0.3重量%以下が望ましい。

また、本発明の樹脂フィルムを金属板に被覆する際には、金属板の片面及び/又は両面に、少なくとも上記樹脂フィルムを用いて単一層状に又は多層状に積層して被覆することができる。この際に、1又は2以上の樹脂フィルムを用いて、金属板の片面及び/又は両面に単一層状にあるいは多層状に積層しても良く、また、必要に応じてPETフィルム、ポリカーボネートフィルム等のポリエステルフィルムや、ポリエチレンフィルム等のポリオレフィンフィルムや、6-ナイロンフィルム等のポリアミドフィルムや、アイオノマーフィルム等の他の公知の樹脂フィルム、あるいは、結晶/非結晶ポリエステル組成物フィルム、ポリエステル/アイオノマー組成物フィルム、ポリエステル/ポリカーボネート組成物フィルム等の公知の樹脂組成物フィルムをその下層及び/又は上層に積層して被覆しても良い。具体的な積層方法としては、上述の(1)～(3)の方法を使用する場合、多層のTダイスを使用して本発明の樹脂フィルムと他の樹脂フィルムや樹脂組成物フィルムとの多層膜を製造し、これを熱圧着する方法がある。また、上述の(4)～(6)の方法を使用する場合、他の樹脂組成物を被覆した後に本発明の樹脂組成物を被覆したり、逆に本発明の樹脂組成物を被覆した後に他の樹脂組成物を被覆することにより、多層に積層することが可能である。

本発明の樹脂被覆金属板は本発明の樹脂フィルムが被覆された金属板であり、被覆は片面であっても両面であっても良い。金属板の厚みは特に制限するものではないが、 $0.01\sim 5\text{mm}$ であることが好ましい。 $0.01\text{mm}$ 未満では強度が発現し難く、 $5\text{mm}$ 超では加工が困難である。

本発明の樹脂被覆金属板は、本発明の樹脂フィルムが被覆されていれば良く、

必要に応じて公知の樹脂フィルムを本発明の樹脂フィルムの下層及び/又は上層に積層して金属板に被覆しても良い。また、公知の接着剤を金属板と本発明の樹脂フィルムとの間に積層することも可能である。接着剤を例示すると、特公昭60-12233号公報に開示されるポリエステル樹脂系の水系分散剤、特公昭63-13829号公報に開示されるエポキシ系接着剤、特開昭61-149341号公報に開示される各種官能基を有する重合体等が挙げられる。

本発明の樹脂被覆金属容器は、本発明の樹脂被覆金属板からなる樹脂被覆金属容器で公知の加工法により成形できる。具体的にはドローアイアニング成形、ドローリドロー成形、ストレッチドロー成形等が挙げられるが、本発明の樹脂被覆金属板を使用した樹脂被覆金属容器であれば良く、成形法は前記の成形法に限定するものではない。

本発明の樹脂組成物は、ポリエステル樹脂(A)、ゴム状弾性体樹脂(B)、極性基を有するユニットを1重量%以上含有するビニル重合体(C)の3元成分より構成され、かつポリエステル樹脂(A)中にビニル重合体(C)でカプセル化されたゴム状弾性体樹脂(B)が微細分散している構造を有する樹脂組成物である。従って、ゴム状弾性体樹脂(B)によりポリエステル樹脂(A)の耐衝撃性が改善でき、更にビニル重合体(C)でゴム状弾性体樹脂(B)をカプセル化しているため、ポリエステル樹脂(A)とゴム状弾性体樹脂(B)との相溶性を改善すると共に、金属板とゴム状弾性体樹脂(B)との直接接触を防止して金属板と樹脂組成物との密着性を確保できる。この結果、本発明の金属板被覆用樹脂組成物は、成形性、耐熱性、耐衝撃性、耐薬品性、機械強度、ガスバリア性、金属との密着性等に優れ、金属板の被覆用材料として好適に使用することが可能である。また、本発明の金属板被覆用樹脂フィルムは、本発明の樹脂組成物を主体とするフィルムであるため、上記の特性を有し、金属板被覆用の樹脂フィルムとして好適に使用できる。

また、本発明の樹脂被覆金属板は、上記の樹脂組成物若しくは樹脂フィルムが金属板の片面若しくは両面を被覆しているため、樹脂と金属板との密着性、耐食性、耐衝撃性、加工性に優れると共に、塗装・印刷特性にも優れ意匠性を付与し易いことから、金属缶等の金属容器、家電製品の筐体や金属製家具等の部材、自動車外板等の自動車用部材、内装壁やドア等の建材用内外装部材等に広く使用で



きる。特に、絞り成形時や絞りしごき成形時の樹脂の加工追従性に優れており、外観に優れた金属容器を形成し得る。

更に、本発明の樹脂被覆金属容器は、本発明の樹脂被覆金属板を成形してなる金属容器なので、打缶、缶詰工程、運搬時の衝撃に耐え得る耐衝撃性、製缶後の乾燥、印刷、焼付等に耐え得る耐熱性、フレーバー性(保香性)及び優れた長期保存性を有する。従って、清涼飲料水や食品等の容器として好適に使用することができる。

### 実施例

次に、実施例及び比較例に基づいて、本発明をより具体的に説明する。

以下の実施例及び比較例において、ポリエステル樹脂(A)としてポリエチレンテレフタレート(PET)[東洋紡(株)製RN163]、ポリブチレンテレフタレート(PBT)[東レ(株)製1401-X04]、ゴム状弾性体樹脂(B)としてエチレン-プロピレンゴム(EPR)[JSR(株)製EP07P]、エチレン-ブテンゴム(EBM)[JSR(株)製EBM2041P]、極性基を有するユニットを1重量%以上有するビニル重合体としてエチレン系アイオノマー[三井デュポン(株)製ハイミラン1706、1707]、エチレン-メタクリル酸共重合体[三井デュポン(株)製ニュークレルN1035]、及びコア-シェルタイプゴム状弾性体としてポリブチルアクリレート-ポリメタクリル酸メチル共重合体(MBA)[呉羽化学(株)製パラロイドEXL2314]を使用した。

(実施例1～11)

表1に示す各樹脂の配合割合でV型ブレンダーを使用してドライブレンドし、2軸押出機で260℃で熔融混練して樹脂組成物ペレットを得た。本樹脂組成物からミクロトームで超薄切片を切り出した後、ルテニウム酸で染色し、ポリエステル樹脂(A)中のゴム状弾性体樹脂(B)、ビニル重合体(C)の分散状態を透過型電子顕微鏡で解析した。この結果、何れもゴム状弾性体樹脂(B)はビニル重合体(C)でほぼ100%カプセル化されており、ゴム状弾性体樹脂(B)の等価球換算径は表1に示すように1 $\mu$ m以下でポリエステル樹脂(A)中に微細分散していた。

表1

	樹脂組成			等価球換算径
	ポリエステル樹脂	ゴム状弾性体樹脂	ビニル重合体	



	種類	wt%	種類	wt%	種類	wt%	( $\mu$ m)
実施例1	P E T	87	E B M	10	1706	3	0.5
実施例2	P E T	80	E B M	15	1706	5	0.5
実施例3	P E T	80	E B M	10	1706	10	0.5
実施例4	P E T	80	E B M	10	1707	10	0.5
実施例5	P E T	80	E B M	10	N1035	10	0.5
実施例6	P E T	90	E P R	5	1706	5	0.8
実施例7	P E T	80	E P R	10	1706	10	0.8
実施例8	P E T	70	E P R	15	1706	15	0.8
実施例9	P E T	90	E P R	5	1707	5	0.8
実施例10	P E T	80	E P R	10	1707	10	0.8
実施例11	P E T	70	E P R	15	1707	15	0.8

本ペレットを使用して押出しTダイスで30 $\mu$ m厚みのフィルムを得た(押出温度: 280°C)。

本フィルムを250°Cに加熱した2.5mm厚みのティンフリースチールの両面に張り合わせ、水冷により10秒以内に100°C以下まで急冷した。

このようにして得られた常温の樹脂被覆金属板について、クエン酸1.5重量%-食塩1.5重量%の水溶液(UCC液)に24時間浸漬した後、フィルムの剥がれた長さ(mm)(10サンプルの平均)で評価した。評価は、◎:0.0mm、○:0.0~0.5mm、△:0.5~2.0mm、及び×:2.0mm超とした。密着試験の結果を表2に示す。

更に、本樹脂被覆金属板の耐衝撃性評価をデュポン式の落垂衝撃試験で行なった。30cmの高さから金属板に0.5kgの鉄球を落とした後、サンプルの凸状に膨らんだ側(r=8mm)が上面となるように金属板を底面にして、凸状部位の周囲に柔らかいゴム状の樹脂で壁を形成し、その中に1.0%食塩水を入れて、サンプルを陽極とし、凸状部位近傍に設置した白金を陰極として+6Vの電圧をかけた際のERV値(mA)を測定した。ERV値は以下の指標により評価した。また、樹脂被覆金属板を0°Cの恒温槽に24時間入れた後、同様の耐衝撃性評価を行い、低温での耐衝撃性を評価した。評価は、◎:全サンプルが0.01mA未満、○:1~3サンプルが0.01mA以上、△:3~6サンプルが0.01mA以上、×:7サンプル以上が0.01mA以上、の基準で行なった。結果を表2に示す。

表2

	密着性	常温耐衝撃性	低温耐衝撃性
--	-----	--------	--------

実施例1	◎	◎	◎
実施例2	◎	◎	◎
実施例3	◎	◎	◎
実施例4	◎	◎	◎
実施例5	◎	◎	◎
実施例6	◎	○	○
実施例7	◎	◎	◎
実施例8	◎	◎	◎
実施例9	◎	○	○
実施例10	◎	◎	◎
実施例11	◎	◎	◎

(実施例12、13)

表3に示す各樹脂の配合割合でV型ブレンダーを使用してドライブレンドし、2軸押出機で230℃で熔融混練して樹脂組成物ペレットを得た。実施例1～11と同様にして分散状態を解析した結果、ゴム状弾性体樹脂(B)はビニル重合体(C)で100%カプセル化されており、ゴム状弾性体樹脂(B)の等価球換算径は表3に示すように1 $\mu$ m以下でポリエステル樹脂(A)中に微細分散していた。

表3

	樹 脂 組 成						等価球 換算径 (μm)
	ポ リ エ ス テ ル 樹 脂		ゴ ム 状 弾 性 体 樹 脂		ビ ニ ル 重 合 体		
	種 類	wt%	種 類	wt%	種 類	wt%	
実施例12	P B T	80	E P R	10	1706	10	0.6
実施例13	P B T	80	E B M	10	1706	10	0.5

更に、実施例1～11と同様にフィルムを作成して2.5mm厚みのティンフリースチールの両面に張り合わせ、密着性及び耐衝撃性を評価した。結果を表4に示す。

表4

	密着性	常温耐衝撃性	低温耐衝撃性
実施例12	◎	◎	◎
実施例13	◎	◎	◎

(実施例14～16)

表5に示す各樹脂の配合割合でV型ブレンダーを使用してドライブレンドし、2軸押出機で240℃で熔融混練して樹脂組成物ペレットを得た。実施例1～11と同様にして分散状態を解析した結果、コア-シェルタイプゴム状弾性体は表4に示すよ

うに等価球換算径 $1\mu\text{m}$ 以下でポリエステル樹脂(A)中に微細分散していた。

表5

	樹 脂 組 成				等価球 換算径 (μm)
	ポリエステル樹脂		コア-シェルゴム状弾性体		
	種類	wt%	種類	wt%	
実施例14	P E T	90	M B A	10	0.25
実施例15	P E T	80	M B A	20	0.25
実施例16	P E T	70	M B A	30	0.25

更に、実施例1～11と同様にフィルムを作成して(但し、押出温度は $240^{\circ}\text{C}$ )、2.5mm厚みのティンフリースチールの両面に張り合わせ、密着性及び耐衝撃性を評価した。結果を表6に示す。

表6

	密着性	常温耐衝撃性	低温耐衝撃性
実施例14	◎	◎	◎
実施例15	◎	◎	◎
実施例16	◎	◎	◎

## (比較例1)

特公平2-9935号公報の実施例に基づき、PBTとPETの2層からなる2軸延伸フィルム(PBT層:10 $\mu$ m、PET層:20 $\mu$ m、PET層のフィルム厚さ方向の屈折率:1.526)を実施例1~11と同一条件でティンフリースチール上に熱圧着し(PBT層がティンフリースチールと接着するように被覆)、密着性及び耐衝撃性を実施例1~11と同様に評価した。

## (比較例2)

特開平2-57339号公報の実施例に基づき、2軸延伸ポリエステルフィルム(テレフタル酸/イソフタル酸/エチレングリコール残基(78/22/100)から構成され、比重1.3387、30 $\mu$ m厚み、面配向係数0.120のフィルム)を実施例1~11と同一条件でティンフリースチール上に熱圧着し、密着性及び耐衝撃性を実施例1~11と同様に評価した。

## (比較例3)

特開昭64-22530号公報の実施例1に基づき、108 $\mu$ m未延伸PETフィルムを95℃で縦方向に2.7倍、105℃で横方向に2.6倍に延伸した後熱処理し、約20 $\mu$ mの延伸フィルムを得た。本フィルムを実施例1~11と同一条件でティンフリースチール上に熱圧着し、密着性及び耐衝撃性を実施例1~11と同様に評価した。

## (比較例4)

特開平7-195617号公報の実施例1に基づき、PET及びアイオノマー(ハイミラン1707)とを重量比90/10の割合で熔融混練してペレットを得た。本ペレットを使用して実施例1~11と同様にフィルムを作成し、2.5mm厚みのティンフリースチールの両面に張り合わせ、密着性及び耐衝撃性を評価した。

## (比較例5)

特開平7-290643号公報の実施例1に基づき、PET、アイオノマー(ハイミラン1707)及びポリエステルエラストマー(東レデュポン(株)製ハイトレル4057)とを重量

比80/10/10の割合で熔融混練してペレットを得た。本ペレットを使用して実施例1～11と同様にフィルムを作成し、2.5mm厚みのティンフリースチールの両面に張り合わせ、密着性及び耐衝撃性を評価した。

比較例1～5の結果を表7に示す。

表7

	密着性	常温耐衝撃性	低温耐衝撃性
比較例1	○	○	△
比較例2	○	×	×
比較例3	△	△	△
比較例4	◎	△	×
比較例5	◎	○	△

(実施例17～21、比較例6～10)

実施例1、7、14～16、比較例1～5で得られた樹脂被覆金属板を、150mm径の円盤状に切り取り、絞りダイスとポンチを用いて4段階で深絞り加工し、55mm径の側面無継目容器(以下缶と略す)を各々10缶作成した。

これらの缶について、以下の観察及び試験を行い、各々下記の基準で評価した結果を表8に示す。

(1) 深絞り加工性Ⅰ(フィルム表層の評価)

○;全10缶について、フィルムに異常なく加工され、缶内外面のフィルムに白化や破断が認められない。

△;1～5缶について、缶上部にフィルムの白化が認められる。

×;6缶以上について、フィルムの一部にフィルム破断が認められる。

(2) 深絞り加工性Ⅱ(缶内側フィルムの評価)

○;全10缶が内外面とも異常なく加工され、缶内側フィルム面の防錆試験(1.0%食塩水を入れ、缶を陽極とし、白金を陰極として+6Vの電圧をかけたときに流れる電流値(ERV値)(mA))において、0.1mA以下を示す。

×;3缶以上が缶内側フィルム面の防錆試験で0.1mA超を示す。

(3) 耐衝撃性

深絞り加工が良好な缶について、水を満注し、各サンプルにつき10缶ずつ高さ10cmから塩ビタイル床面に落とした後、缶内のERV試験を行った。

○;全10缶が0.1mA以下であった。

△;1～5缶が0.1mA超であった。

×;6缶以上が0.1mA超であった。

#### (4) 耐熱脆化性

深絞り加工が良好な缶を200℃×5分間、加熱保持した後、上記の方法で耐衝撃性を測定し、耐熱脆化性を評価した。

表8

	深絞り加工性 I	深絞り加工性 II	耐衝撃性	耐熱脆化性
実施例17	○	○	○	○
実施例18	○	○	○	○
実施例19	○	○	○	○
実施例20	○	○	○	○
実施例21	○	○	○	○
比較例6	△	×	—	—
比較例7	○	○	△	×
比較例8	○	×	△	△
比較例9	○	○	△	×
比較例10	○	○	○	△

以上の結果より、本発明の樹脂組成物は、従来技術に比較して、金属との密着性及び耐衝撃性に優れ、特に低温での耐衝撃性に優れていることが分かる。また、本発明の樹脂被覆金属板は被膜の加工追従性に優れ、本発明の樹脂被覆金属容器も耐衝撃性や耐熱脆化性に優れていることが分かる。

#### 産業上の利用可能性

本発明の樹脂組成物においては、ポリエステル樹脂(A)の耐熱性、加工性、金属板への密着性、ガスバリア性、フレーバー性等の特性を確保したまま、ゴム状弾性体樹脂(B)によりポリエステル樹脂(A)のさらなる伸びや耐衝撃性が改善され、また、ビニル重合体(C)でゴム状弾性体樹脂(B)をカプセル化することにより、ポリエステル樹脂(A)とゴム状弾性体樹脂(B)との相溶性が改善されると共に、金属板とゴム状弾性体樹脂(B)との直接接触を防止して金属板と樹脂組成物との密着性を確保できる。この結果として、成形性、耐熱性、耐衝撃性、耐薬品性、機



械強度、ガスバリア性、金属との密着性等の各種特性に優れ、金属板の被覆用材料として好適に使用することが可能である。

更に、本発明の金属板被覆用樹脂フィルム、樹脂被覆金属板、及び樹脂被覆金属容器は、本発明の樹脂組成物を使用しているため、各々金属板の被覆材、容器を始めとした各種金属部材、及び保存性とフレーバー性に優れた金属容器として好適に使用することが可能である。

また、本発明の樹脂被覆金属板は、予め金属板表面が樹脂で被覆されているため、需要家での塗装工程を省略することも可能であり、需要家における省工程・省コストにも貢献できる効果を有するものである。

## 請 求 の 範 囲

1. 固有粘度が0.5～2.0dl/gであるポリエステル樹脂(A)、ゴム状弾性体樹脂(B)及び極性基を有するユニットを1重量%以上含有するビニル重合体(C)からなり、ポリエステル樹脂(A)中にゴム状弾性体樹脂(B)が微細分散し、かつ少なくともゴム状弾性体樹脂(B)の一部がビニル重合体(C)でカプセル化された構造を有していることを特徴とする金属板被覆用樹脂組成物。

2. ポリエステル樹脂(A)中に微細分散したゴム状弾性体樹脂(B)の等価球換算径が1 $\mu$ m以下である請求項1記載の金属板被覆用樹脂組成物。

3. ポリエステル樹脂(A)100重量部に対して、ゴム状弾性体樹脂(B)が1～50重量部、及びビニル重合体(C)が1～50重量部からなる請求項1又は2に記載の金属板被覆用樹脂組成物。

4. ポリエステル樹脂(A)がテレフタル酸50～95モル%、イソフタル酸及び/又はオルソフタル酸50～5モル%からなる酸成分と、炭素数2～5のグリコールからなるジオール成分で構成されている請求項1～3に記載の金属板被覆用樹脂組成物。

5. ゴム状弾性体樹脂(B)がポリオレフィン樹脂である請求項1～3に記載の金属板被覆用樹脂組成物。

6. ポリオレフィン樹脂がエチレンと炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンの共重合体もしくはエチレン、炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィン及び非共役ジエンからなる3元共重合体である請求項5記載の金属板被覆用樹脂組成物。

7. ビニル重合体(C)がアイオノマー樹脂である請求項1～3に記載の金属板被覆用樹脂組成物。

8. ゴム状弾性体樹脂(B)とビニル重合体(C)がコア-シェルタイプゴム状弾性体を構成し、ゴム状弾性体樹脂(B)がコア部、ビニル重合体(C)がシェル部である請求項1～3に記載の金属板被覆用樹脂組成物。

9. ビニル重合体(C)がアクリレート系重合体である請求項8記載の金属板被覆用樹脂組成物。

10. アクリレート系重合体に、エポキシ基もしくは芳香族ポリエステル結合を含有するユニットが、アクリレートユニットに対して15重量%以下導入されてい

る請求項9記載の金属板被覆用樹脂組成物。

11. 請求項1～10に記載の樹脂組成物を、単独で又は他の樹脂組成物及び/又は接着剤と組み合わせて、積層してなる金属板被覆用樹脂フィルム。

12. 金属板の片面及び/又は両面に、少なくとも請求項11に記載の樹脂フィルムを用いて単一層状に又は多層状に積層して被覆してなる樹脂被覆金属板。

13. 請求項12に記載の樹脂被覆金属板を成形してなる樹脂被覆金属容器。

Fig.1

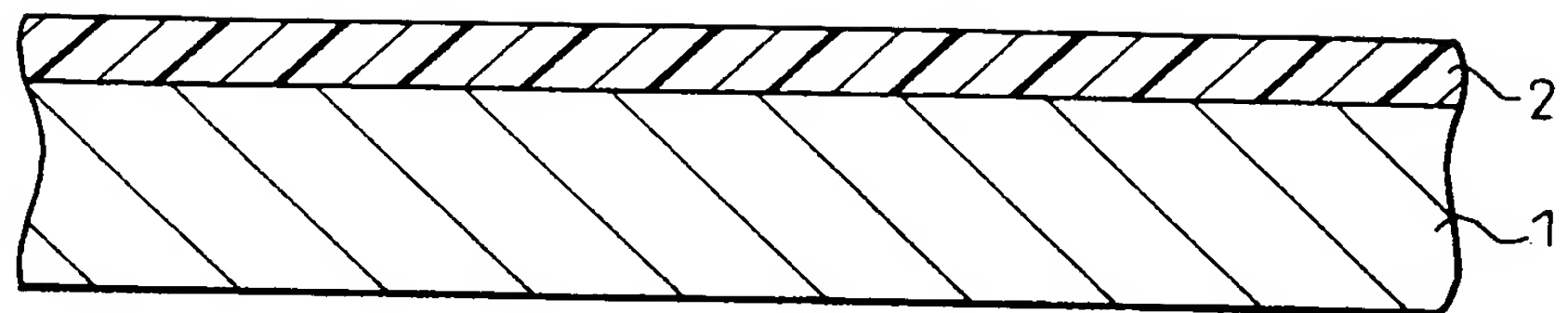


Fig.2

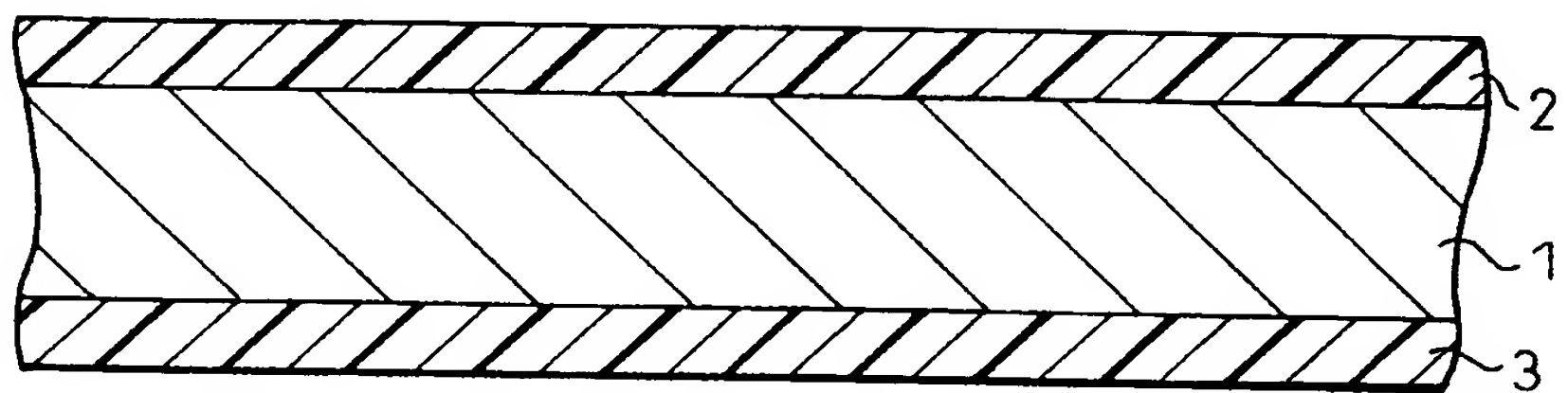


Fig.3

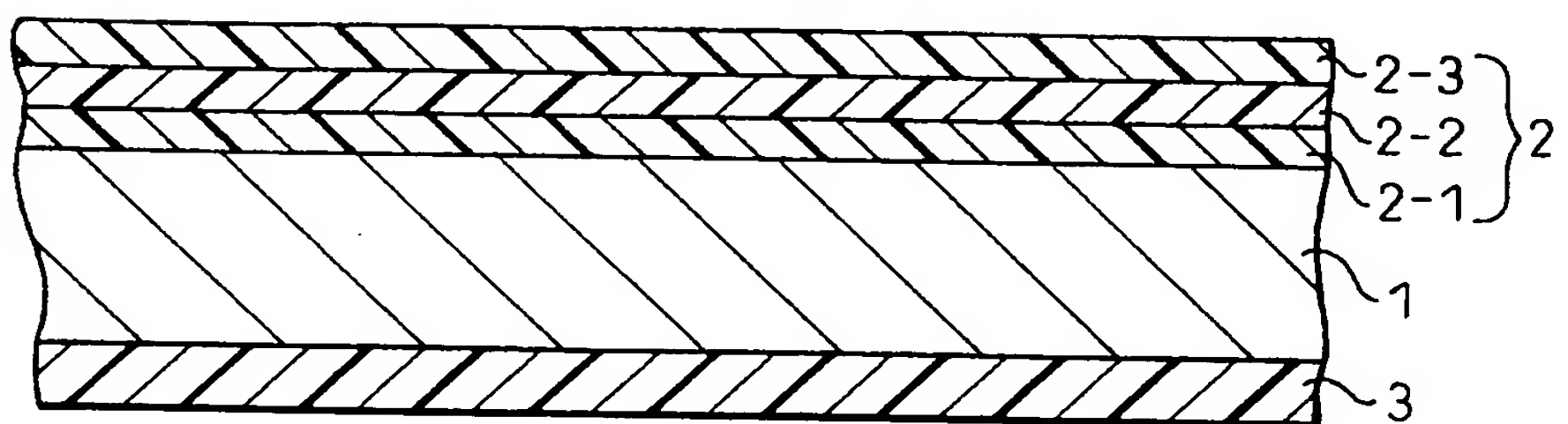
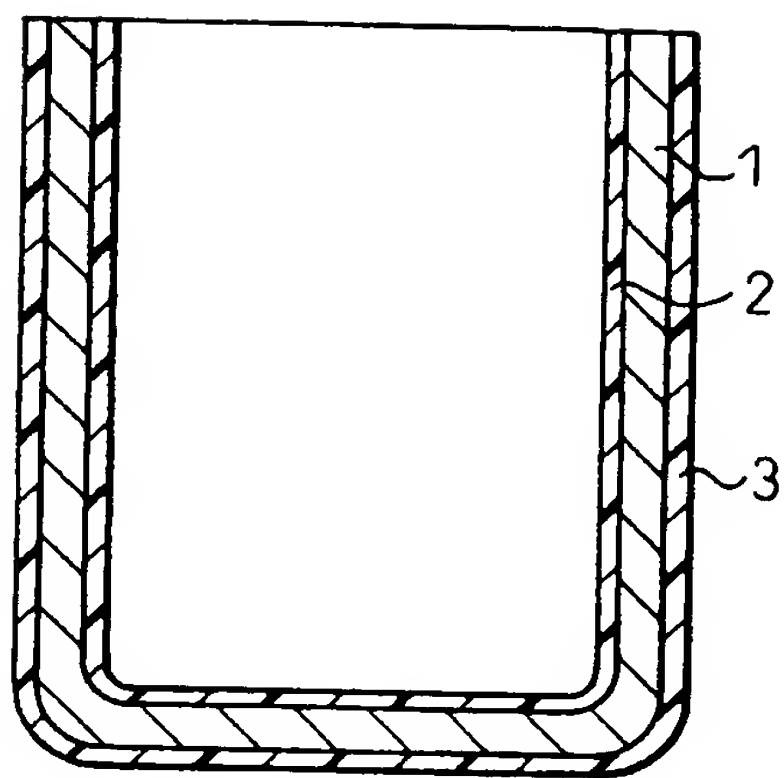


Fig.4





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/05331

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> C09D167/02, C08J5/18, B32B15/08 // (C09D167/02, C09D123:16, C09D133:04, C09D123:26, C09D151:04)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> C09D, C08L, C08J5/00-5/24, B32B15/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-1999	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 8-1864, A (Nippon Steel Corp.), 9 January, 1996 (09. 01. 96), Claims ; Examples (Family: none)	1-13
A	JP, 62-91573, A (Dainippon Ink & Chemicals, Inc.), 27 April, 1987 (27. 04. 87), Claims ; page 2, upper right column, line 20 to lower left column, line 9 ; page 14, upper column (Family: none)	1-13
A	JP, 60-52179, B2 (Toray Industries, Inc.), 18 November, 1985 (18. 11. 85), Claims ; column 4, line 25 to column 7, line 39 ; Examples (Family: none)	1-13
A	JP, 59-30743, B2 (Toray Industries, Inc.), 28 July, 1984 (28. 07. 84), Claims ; column 3, line 26 to column 4, line 20 ; Examples (Family: none)	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
23 February, 1999 (23. 02. 99)Date of mailing of the international search report  
9 March, 1999 (09. 03. 99)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/05331

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>6</sup> C09D167/02, C08J5/18, B32B15/08//  
(C09D167/02, C09D123:16, C09D133:04, C09D123:26,  
C09D151:04)

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>6</sup> C09D, C08L, C08J5/00-5/24, B32B15/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-1999年  
日本国登録実用新案公報 1994-1999年  
日本国実用新案登録公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 8-1864, A (新日本製鐵株式会社), 9. 1月. 1996 (09.01.96), 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-13
A	J P, 62-91573, A (大日本インキ化学工業株式会社), 27. 4月. 1987 (27.04.87), 特許請求の範囲, 2頁右上欄20行-左下欄9行, 14頁上欄 (ファミリーなし)	1-13
A	J P, 60-52179, B2 (東レ株式会社), 18. 11月. 1985 (18.11.85), 特許請求の範囲, 4欄25行-7欄39行, 実施例 (ファミリーなし)	1-13
A	J P, 59-30743, B2 (東レ株式会社), 28. 7月. 1984 (28.07.84), 特許請求の範囲, 3欄26行-4欄20行, 実施例 (ファミリーなし)	1-13

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 02. 99

国際調査報告の発送日

09.03.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大熊 幸治

印

4 J

9042

電話番号 03-3581-1101 内線 3459